

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-009743

(43)Date of publication of application : 14.01.1992

(51)Int.Cl.

G01N 11/16  
G01N 27/416  
H03H 9/00

(21)Application number : 02-112813

(71)Applicant : SOGO YATSUKOU KK

(22)Date of filing : 27.04.1990

(72)Inventor : FUJITA KEISUKE  
NAGAI SHIGEO

## (54) METHOD FOR DETECTING SMELL SUBSTANCE AND POLYMER FILM COATED QUARTZ OSCILLATOR USED THEREIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the preparation and handling of an adsorbing film and to detect a smell substance of a certain kind with high sensitivity by using a certain kind of the polymer film applied to the electrode of a quartz oscillator as the adsorbing film of the smell substance.

CONSTITUTION: A polymer film coated quartz oscillator is constituted of a quartz plate, the electrode vapor-deposited on the quartz plate and the adsorbing film cast on the electrode on the single surface or both surfaces of the quartz plate and the adsorbing film is composed of a polymer film selectively adsorbing a smell substance. The smell substance is quantified by a method wherein the smell substance is adsorbed on the polymer film coated quartz oscillator to measure the change quantity of frequency before and after the adsorption of the smell substance and the adsorbing amount of the smell substance in definite proportional relation (determined by the material quality and size of the electrode) to the change quantity of frequency is calculated and the concn. of the smell substance in definite proportional relation to the concn. of the adsorbing quantity to the quantity of the adsorbing film is calculated. As one embodiment of the polymer film, a polystyrene film selectively adsorbing the styrene gas being the smell substance in a gaseous phase is designated and formed by casting an aqueous solution or org. solvent solution of polystyrene on the electrode.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-9743

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月14日

G 01 N 11/16

B 7005-2J

27/416

8731-5J

G 01 N 27/46

Z

H 03 H 9/00

6923-2J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 匂い物質の検出方法および該方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子

⑯ 特 願 平2-112813

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 藤 田 啓 介 神奈川県相模原市淵野辺本町5-3-16

⑲ 発 明 者 永 井 茂 雄 神奈川県厚木市戸室1270-8

⑳ 出 願 人 相互薬工株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 片桐 光治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

匂い物質の検出方法および該方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子

## 2. 特許請求の範囲

1. 水晶発振子の電極上に吸着膜を被覆し、匂い物質の吸着膜への吸着による水晶発振子の周波数の変化量を測定してそれと比例関係にある匂い物質の吸着膜への吸着量を求め、吸着量の吸着膜の量に対する濃度と匂い物質の濃度との間に存在する一定の比率関係から匂い物質の濃度を求めることによる匂い物質の定量方法であって、該吸着膜が匂い物質を選択的に吸着する高分子膜であることを特徴とする匂い物質の検出方法。

2. 水晶板、該水晶板に蒸着された電極、および片面または両面の電極上にキャストされた吸着膜よりなり、該吸着膜が匂い物質を選択的に吸着する高分子膜であることを特徴とする請求項1記載の方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、匂い物質の検出方法および該方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子に関し、詳しくは水晶発振子の電極上に吸着膜としての高分子膜を被覆してなる水晶発振子を用いて該高分子膜に選択的に吸着される匂い物質の検出方法および該方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子に関する。

## 〔従来の技術および問題点〕

匂い物質の検出方法として、特開昭63-222248号公報に、水晶発振子の電極上に吸着膜としての固定化二分子膜を被覆してなる水晶発振子を用いて苦味または匂い物質を検出する方法が開示されている。しかしながら、吸着膜としての固定化二分子膜は、比較的広範囲の苦味または匂い物質を選択的に吸着する点で好ましいが、選択的に吸着しうる苦味または匂い物質の範囲に限界があるとともに固定化二分子膜の調製および取り扱いが複雑で実用上好ましくない。

## [問題を解決するための手段]

本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決するために、吸着膜としての固定化二分子膜に代えて、その調製および取り扱いの容易な高分子膜を用いて、匂い物質を検出する方法について種々研究を重ねた結果、水晶発振子の電極上に被覆されたある種の高分子膜が、それぞれある種の匂い物質を選択的に吸着して高感度に検出すること、および気相中の検出感度が測定環境の湿度に影響されず安定していることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、水晶発振子の電極上に吸着膜を被覆し、匂い物質の吸着膜への吸着による水晶発振子の周波数の変化量を測定してそれと比例関係にある匂い物質の吸着膜への吸着量を求め、吸着量の吸着膜の量に対する濃度と匂い物質の濃度との間に存在する一定の比率関係から匂い物質の濃度を求めることによる匂い物質の定量方法であって、該吸着膜が匂い物質を選択的に吸着する高分子膜であることを特徴とする匂い物質の検出方法、および水晶板、該水晶板

境下での匂い物質の濃度との間には一定の比率関係があることが知られており、この一定比率を匂い物質の吸着膜に対する分配係数として表わすことができる。上記分配係数は、一定の環境下、一定の吸着膜に対し、匂い物質ごとに一定値を示すことが知られており、ある環境下で、既知濃度の匂い物質について上記分配係数を求めておけば、この分配係数および吸着量または周波数変化量から同じ環境下での未知の濃度の匂い物質の濃度を求めて定量することができる。

本発明の吸着膜に用いられる高分子膜としては、気相または液相中の匂い物質を選択的に吸着する限り特に制限はなく、例えば、気相中の匂い物質スチレンガスを選択的に吸着するポリスチレン膜、気相中の匂い物質アンモニアガスを選択的に吸着するγ-メチルグルタマイト膜、気相中の匂い物質アセトアルデヒドガスを選択的に吸着するγ-メチルグルタマイト膜、などがあげられる。

本発明の高分子膜は、通常該膜を構成する高分

に蒸着された電極、および片面または両面の電極上にキヤストされた吸着膜よりなり、該吸着膜が匂い物質を選択的に吸着する高分子膜であることを特徴とする請求項1記載の方法に用いられる高分子膜被覆水晶発振子を提供するものである。

本発明で用いられる水晶発振子としては、例えばATカット9,00MHzで金蒸着電極を有するものなどそれ自体公知のものがあげられる。

本発明における匂い物質の定量は、上記高分子膜被覆水晶発振子に匂い物質を吸着させ、匂い物質の吸着の前後における周波数の変化量を測定し、該周波数の変化量と一定の比例関係にある匂い物質の吸着量を求め、該吸着量の吸着膜の量に対する濃度と一定の比率関係にある匂い物質の濃度を求めることにより行なわれる。

上記周波数の変化量と吸着量との間には一般に電極の材質および大きさによって定まる比例関係があることが知られており、上記周波数変化量から吸着量を求めることができる。

また吸着量の吸着膜の量に対する濃度と同じ環

子化合物の水溶液または有機溶媒溶液を電極上にキヤストして形成される。その膜厚は通常0.1~5μmである。

本発明において、特定の高分子膜を用いることにより、ある種の匂い物質を高感度に検出することが可能であるが、ここに検出感度とは、吸着膜に吸着された匂い物質の分配係数または一定濃度の匂い物質の一定重量の吸着膜について測定された吸着の前後における周波数の変化量で表わされる。

## [発明の効果]

本発明によれば、匂い物質の吸着膜として使用される吸着膜として高分子膜を用いているためその調製および取り扱いが従来の固定化二分子膜に比べて容易であるため実用上有利であること、ある種の匂い物質を選択的に吸着して従来の固定化二分子膜を用いた場合に比べて高感度で検出することが可能であること、および従来の固定化二分子膜を用いた場合に比べて気相中の検出感度が測定環境の湿度に影響されず安定していること、な

どの効果が得られる。

以下実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

ATカット9.00MHzの水晶発振子の金蒸着電極上に厚さ0.5 $\mu$ mでポリスチレン膜を被覆した。得られた水晶発振子を用いて、スチレンガス700ppmを含有する空気について、温度25℃、相対湿度40%の条件下吸着実験を行ないスチレンガスのポリスチレン膜への吸着による周波数減少量を求めたところ140Hzであった。これにより比例関係にあるスチレンの吸着量を求めたところ147ngであった。その結果、気相中におけるスチレンガスのポリスチレン膜への分配係数は2.0となる。

#### 比較例 1

実施例1のポリスチレン膜に代えてジアルキルアンモニウム塩イオン( $2C_{12}H_{25}N^+2C_{12}H_{25}S^-$ )とポリスチレンスルホン酸イオン( $PS^-$ )とのイオンコンプレックスを0.5 $\mu$ mの厚さに電極上にキャストして得られた固定化二分子膜を用いた以外

#### 実施例 3

スチレンガス700ppmを含有する空気に代えて、アセトアルデヒドガス500ppmを含有する空気を用い、ポリスチレン膜に代えて $\gamma$ -メチル-L-グルタメイト膜を用いた以外実施例1と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は1145Hzであった。吸着量は1200ngであった。その結果、 $\gamma$ -メチル-L-グルタメイト膜に対するアセトアルデヒドガスの分配係数は2.29となる。

#### 比較例 3

比較例1の固定化二分子膜を用いる以外、実施例3と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は338Hzであった。吸着量は355ngであった。その結果、固定化二分子膜に対するアセトアルデヒドガスの分配係数は6.8となる。

#### 実施例 4

実施例1の吸着実験を相対湿度60%の条件下に行なう以外、実施例1と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は、140Hzで、実施例1

実施例1と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は70Hzであり、それと比例関係にあるスチレンガスの吸着量は74ngであった。この結果、固定化二分子膜に対するスチレンガスの分配係数は1.0となる。

#### 実施例 2

スチレンガス700ppmを含有する空気に代えてアンモニアガス900ppmを含有する空気について、高分子膜としてポリスチレン膜に代えて $\gamma$ -メチル-L-グルタメイト膜(厚さ0.5 $\mu$ m)を用いた以外実施例1と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は115Hzであった。その結果、 $\gamma$ -メチル-L-グルタメイト膜に対するアンモニアガスの分配係数は1.42となる。

#### 比較例 2

比較例1の固定化二分子膜を用いる以外実施例2と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は19Hzであった。吸着量は20ngであった。その結果、二分子膜に対するアンモニアガスの分配係数は2.3となる。

同等の結果が得られた。

#### 比較例 4

比較例1の固定化二分子膜を用いた以外、実施例4と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は、300Hzであった。

#### 実施例 5

実施例1の吸着実験を相対湿度20%の条件下に行なう以外、実施例1と同様の実験を行なったところ、周波数変化量は140Hzで実施例1と同様の結果が得られた。

#### 比較例 5

比較例1の固定化二分子膜を用いた以外、実施例5と同様の実験を行なったところ、周波数の変化量は20Hzであった。

特許出願人 相互薬工 株式会社